

Р.М. ВОРОЖБИЯН, магистрант, НТУ «ХПИ»,
Г.Н. ШАБАНОВА, докт. техн. наук., проф., НТУ «ХПИ»,
А.Н. КОРОГОДСКАЯ, канд. техн. наук, научн. сотр., НТУ «ХПИ»

К ВОПРОСУ ОБ ИСПОЛЬЗОВАНИИ ОТХОДОВ ВОДООЧИСТКИ В ПРОИЗВОДСТВЕ ГЛИНОЗЕМИСТОГО ЦЕМЕНТА

У даній статті наведені результати розробки глиноземистого цементу на основі відходів водопідготовки цеху ЗВП ЗАТ «Северодонецького об'єднання Азот». Представлені результати фізико-хімічних досліджень шламу водоочищення дозволяють використовувати його при виробництві глиноземистого цементу. Актуальністю даної теми є не тільки зниження витрат на сировинні матеріали але і поліпшення навколишнього екологічної обстановки.

В данной статье приведены результаты разработки глиноземистого цемента на основе отходов водоподготовки цеха ВВС ЗАО «Северодонецкого объединения АЗОТ». Представленные результаты физико-химических исследований шлама водоочистки позволяют использовать его при производстве глиноземистого цемента. Актуальностью данной темы является не только снижение затрат на сырьевые материалы но и улучшение окружающей экологической обстановки.

This article presents the results of the development of alumina cement-based waste water treatment plant EWS ZAO Severodonetsk Azot. Presented the results of physicochemical studies of sludge treatment, permitting its use in the manufacture of alumina cement. Relevance of this topic is not only lower costs for raw materials but also to improve the environment of ecological conditions.

Изготовление глиноземистого цемента - процесс дорогостоящий и энергоемкий, однако результат стоит того. Производство цемента включает две ступени: первая – получение клинкера, вторая – доведение клинкера до порошкообразного состояния. Первый этап самый дорогостоящий, именно на него приходится 70 % себестоимости цемента [1 – 3]. Основной задачей удешевления производства данного материала является введение отходов водоочистки (шлама) который получают при очистке речной воды методом декарбонизации (удаление солей временной жесткости). Данный отход хранится в шламонакопителе, который находится на территории цеха ВВС (внешнего водоснабжения) ЗАО «Северодонецкое объединение АЗОТ». Шламонакопитель находится в эксплуатации с 1979 года, имеет глубину 6 – 7 м, общую площадь ~ 8,6 га, общий объем – 474900м³, заполнен на 75 %. На данный момент объем заполнения составляет 300000 м³, выработка шлама при работе очистительных сооружений составляет 4,811 т в сутки. Уменьшение затрат

на производство глиноземистого цемента можно достигнуть следующими приоритетами использования данного шлама: исключением транспортировки данного компонента на производство, а также снижением затрат на его измельчение, так как данный материал мелко дисперсный.

В связи с вышеизложенным, актуальной проблемой является создание высококачественных цементов специального назначения с использованием отходов промышленности, решение которой одновременно позволит расширить сырьевую базу Украины за счет утилизации отходов промышленности и улучшить экологическую обстановку прилегающих регионов [4 – 6]. В настоящее время эта задача становится еще более актуальной. Начиная с 1992 года предприятия по производству глиноземистых цементов, как и других отраслей промышленности, с большими трудностями входит в рыночные отношения. Падение производства на некоторых предприятиях достигает более 50 % из-за дороговизны сырья, топлива, транспортных перевозок. В этих условиях весьма важным является разработка жаростойких бетонов на основе местного сырья, использование отходов и попутных продуктов производства.

Шлам полученный при реагентной очистке природных вод на ЗАО «Северодонецкое объединение АЗОТ» (г. Северодонецк Луганской области) исследован с помощью комплекса физико-химических методов анализа. Рассматриваемый осадок отличается высоким содержанием элементов кальция, магния и железа, содержание которых в расчете на оксиды достигает 75 %, что позволяет использовать его при производстве глиноземистых цементов. В сырьевую смесь шлам входит в качестве кальцийсодержащего компонента, который заменит идентичные материалы по свойствам и составу, что позволит снизить себестоимость конечного продукта.

Результат химического анализа усредненных проб шлама из шламонакопителя представлены в табл. 1.

Таблица 1

Химический анализ шлама

№	Наименование компонента	Содержание, мг/кг
1	Ca	14109,0
2	Na	2061,0
3	Fe	10305,0
4	Mg	22671,0
5	S	1758,0

Штрих-рентгенограмма шлама представлена на рис. 1.

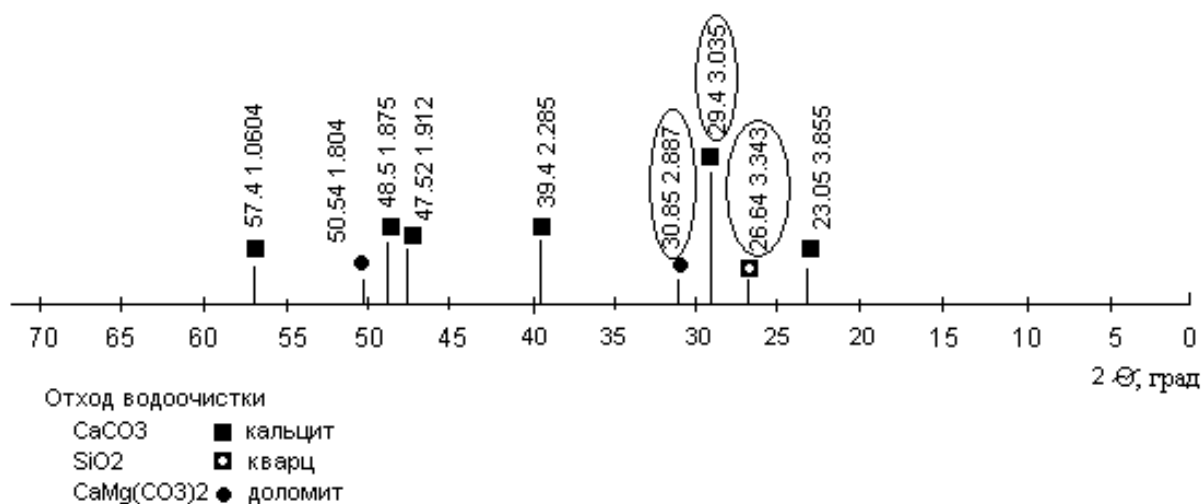


Рис. 1. Штрих-рентгенограмма шлама

По результатам рентгенографического анализа установлено, что основной фазой шлама водоочистки являются кальцит, содержание которого достигает 90 масс. %. В качестве примесей установлено наличие кварца и доломита. Результаты дифференциально-термического анализа шлама представлены на рис. 2. На термограмме отмечен глубокий эндотермический эффект при температуре 100 °С, который связан с удалением физически связанной воды, эндотермический эффект при температуре 440 °С соответствует переходу арагонита в кальцит, эндотермический эффект при температуре 920 °С соответствует процессу декарбонизации кальцита.

Шлам водоочистки мелкодисперсный, удельная поверхность, измеренная методом воздухопроницаемости, составляет 1200 м³/кг. Это позволит уменьшить затраты на помол шлама в отличие от другого аналогичного сырья. Естественная влажность материала – 50 % что позволяет подготавливать сырьевую смесь мокрым способом.

Таким образом, комплекс проведенных физико-химических исследований показал, что отходы водоочистки цеха ВВС ЗАО «Северодонецкое объединение Азот» могут быть использованы в качестве исходного кальцийсодержащего компонента при производстве глиноземистого цемента.

Глиноземистый цемент – это быстротвердеющее гидравлическое вяжущее вещество, получаемое тонким измельчением обожженной до спекания или плавления сырьевой смеси, богатой глиноземом.

В качестве сырьевых материалов для получения глиноземистого цемента используют известняк или известь и породы с высоким содержанием глинозема Al₂O₃, например бокситы.

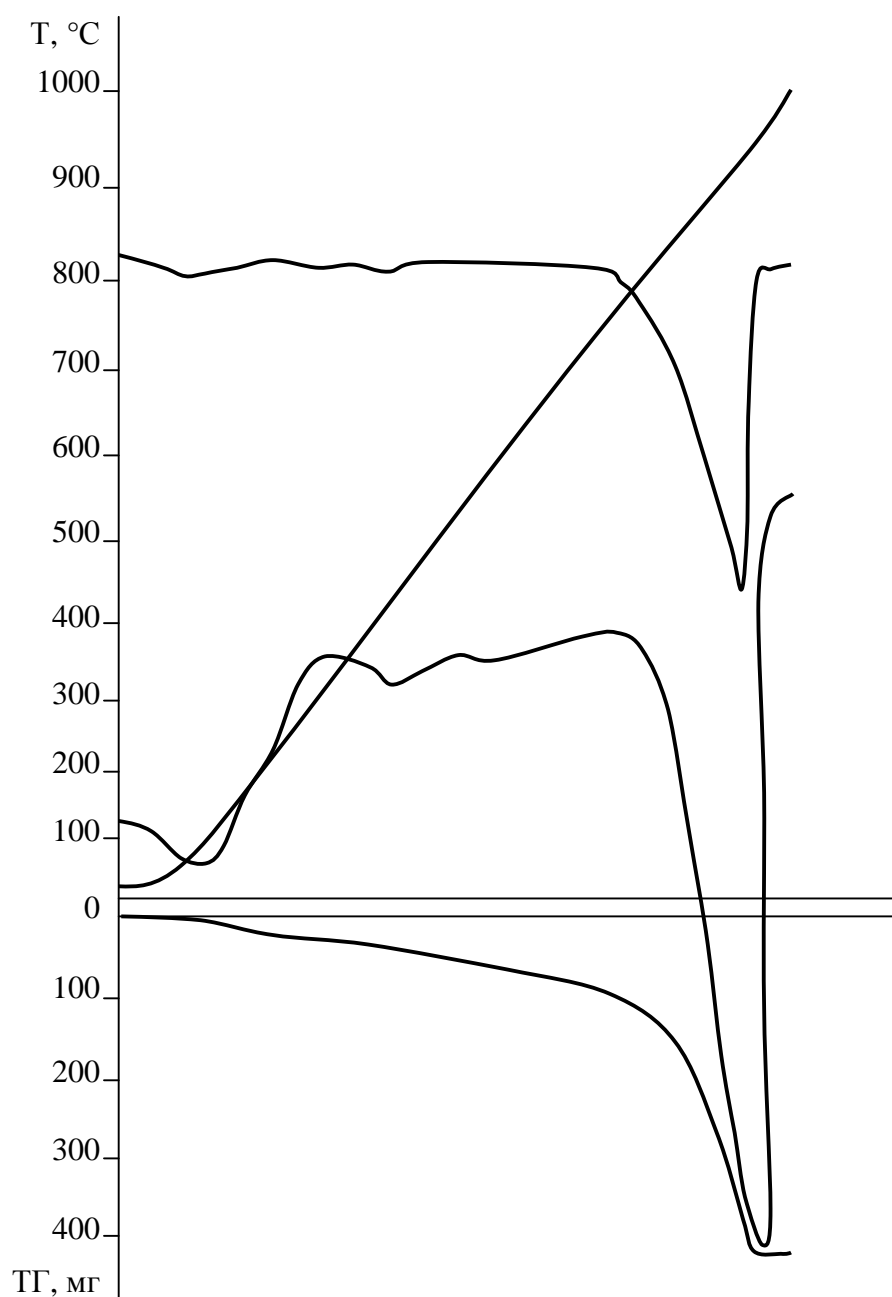


Рис. 2. Термограмма шлама

В качестве алюминийсодержащего компонента в данной работе используется технический глинозем марки Г-00. Для получения глиноземистого цемента были использованы различные технологические приёмы, такие как: разработка составов цемента на основе глинозема и шлама внесения путем изменений в химическом составе цемента методом подбора процентного соотношения исходных сырьевых компонентов, изучение процессов формирования структуры клинкера и цементного камня глиноземистого цемента, исследование процессов, протекающих в контактной зоне цемента при гидратации и твердении цементного камня.

Помол и тщательное смешивание компонентов проводилось в лабораторной фарфоровой мельнице до полного прохождения сквозь сито № 0063.

Полученная сырьевая смесь высушивалась при температуре 100 – 105 °С до полного удаления воды после чего брикетировалась на гидравлическом прессе.

Дифференциально-термический анализ сырьевой смеси (рис. 3) показал наличие эндотермического эффекта, соответствующего декарбонизации кальцита шлама водоочистки при температуре 960 – 980 °С. Свыше данной температуры возможно взаимодействие основных компонентов сырьевой смеси с образованием основных клинкерных минералов, что позволит обжигать образцы глиноземистого цемента при более низких температурах, по сравнению с промышленными.

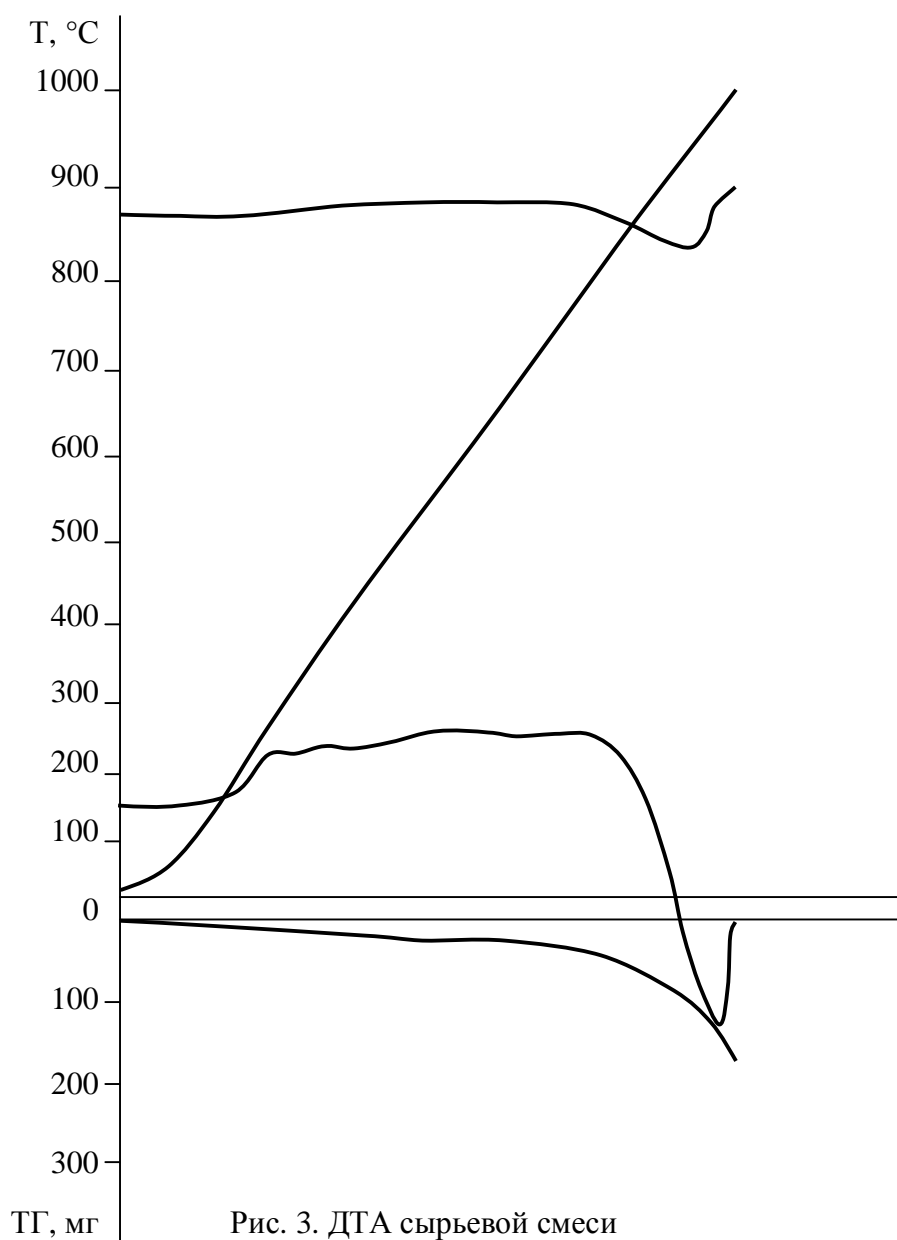


Рис. 3. ДТА сырьевой смеси

Обжиг образцов осуществляется в лабораторной криптоловой печи при температуре 1320 – 1380 °С в течение двух часов.

Образцы после обжига охлаждались двумя способами: резким охлаждением (раскаленный образец вынимали из печи и остывал при комнатной температуре) и постепенным (образец охлаждался вместе с печью).

Результаты рентгенографического анализа полученных образцов глиноземистого цемента представлены на рис. 4 – 7.

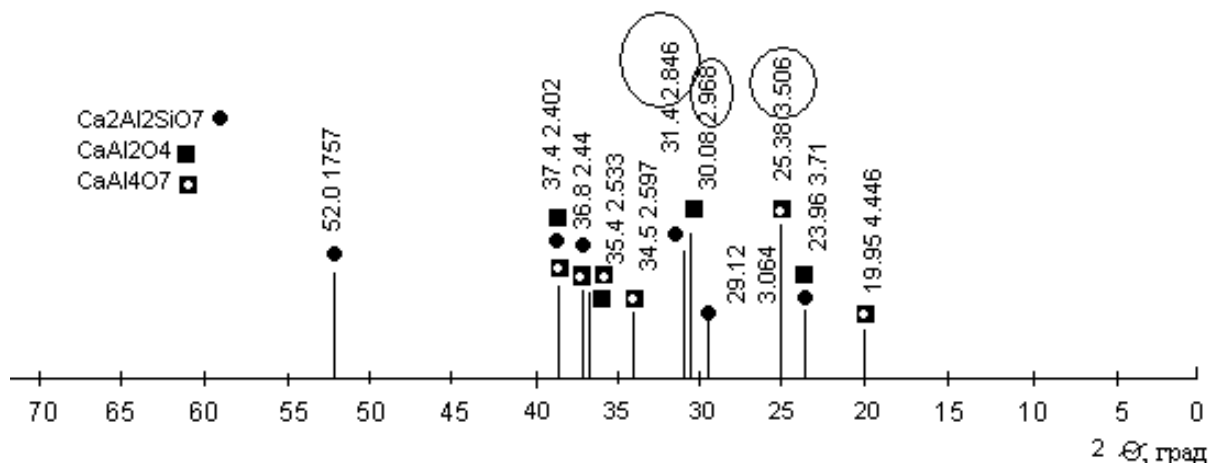


Рис. 4. Штрих-рентгенограмма глиноземистого цемента состав № 1

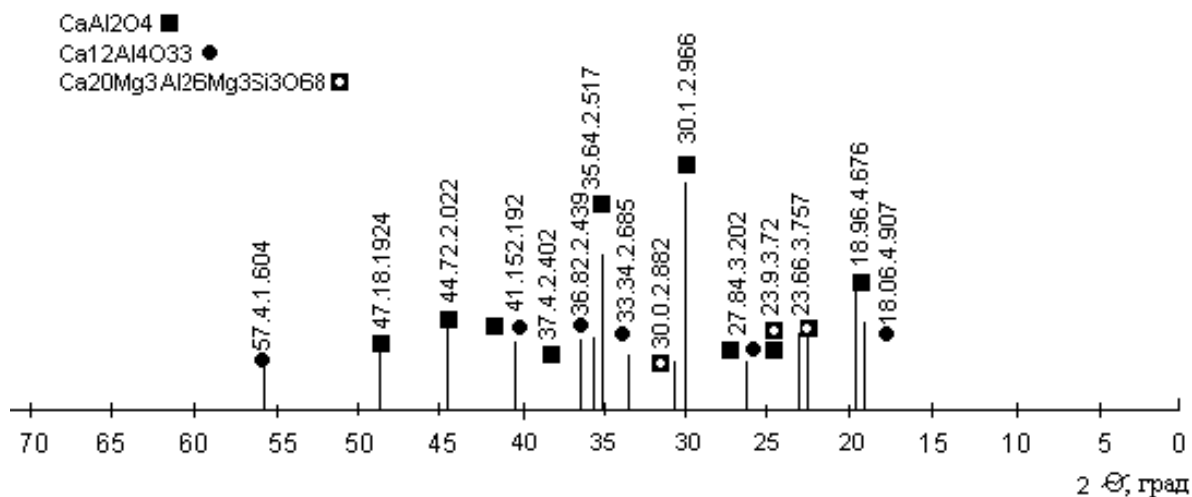


Рис. 5. Штрих-рентгенограмма глиноземистого цемента состав № 4

По результатам проведенных исследований установлено, что глиноземистый цемент, содержащий 50 масс. % шлама содержит, в основном, моноалюминат кальция CaAl_2O_4 и $\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{33}$, а так же в зависимости от условий охлаждения цемента возможна кристаллизация фазы $\text{Ca}_{20}\text{Mg}_3\text{Al}_{26}\text{Si}_3\text{O}_{68}$ (при медленном охлаждении) или остаточное количество Al_2O_3 (при резком охлаждении).

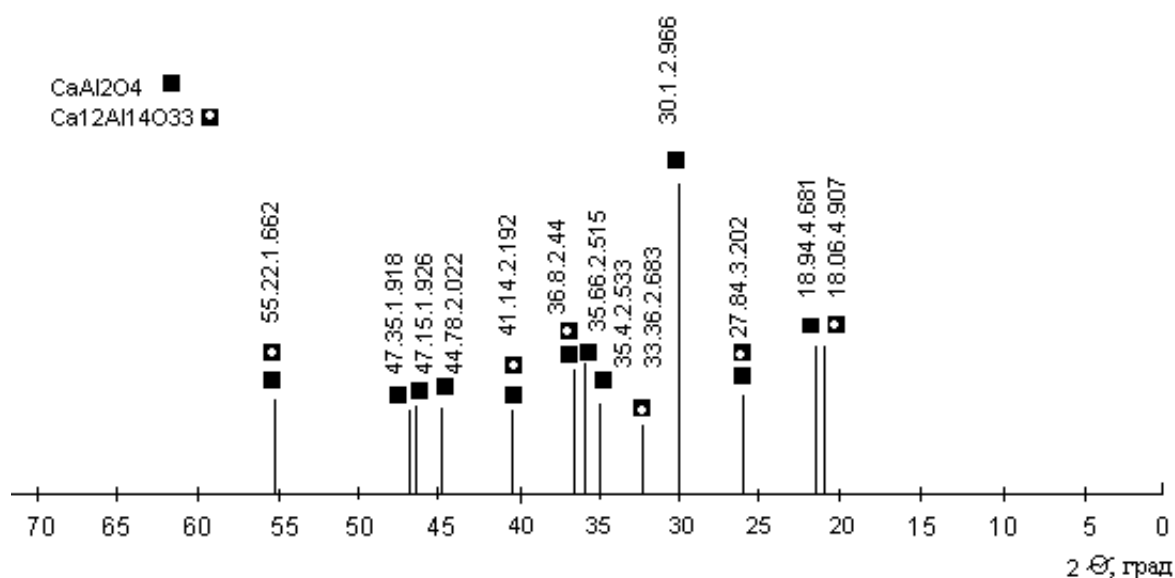


Рис. 6. Штрих-рентгенограмма глиноземистого цемента состав № 5

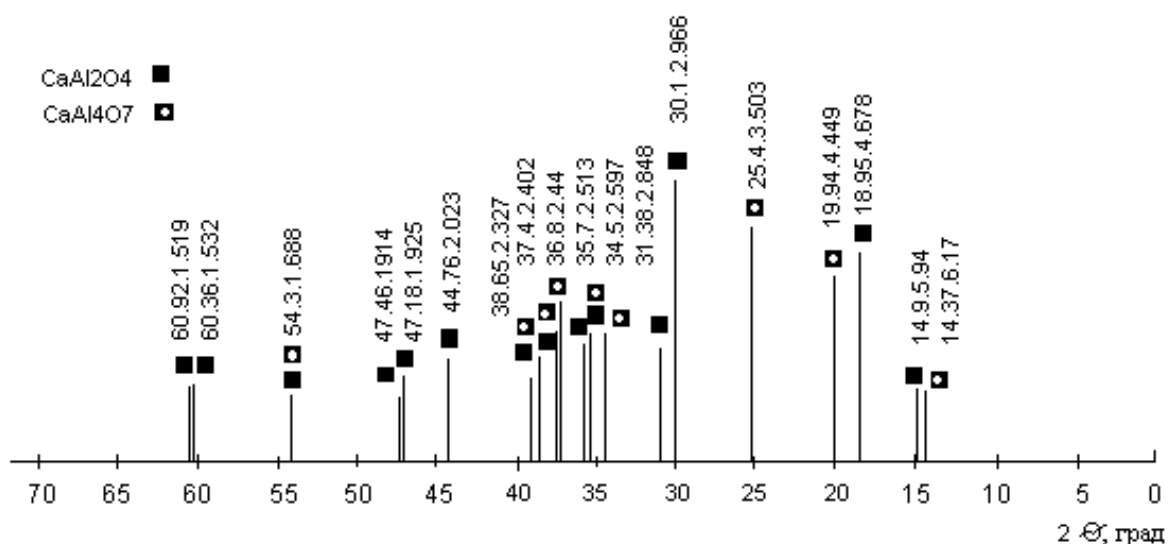


Рис. 7. Штрих-рентгенограмма глиноземистого цемента состав № 7

Глиноземистый цемент, содержащий более 65 масс. % шлама, содержит CaAl_2O_4 и CaAl_4O_7 .

Результаты физико-механических исследований разработанных цементов представлены в табл. 2. Установлено, что полученные цементы относятся к гидравлическим вяжущим материалам с водоцементным отношением 0,26 – 0,35; являются быстротвердеющими (прочность при сжатии в возрасте 1 суток твердения составляет 20,8 – 51,2 МПа), высокопрочными (прочность при сжатии в возрасте 28 суток твердения составляет 54 – 67 МПа) материалами. Пониженную прочность цемента состава, содержащего 60 масс. % шлама, можно объяснить хорошей закристаллизованностью полученных фаз, строение которых, по-видимому, приближается к идеальному.

Результаты физико-механических исследований

№ состава	Соотношение шлам / глинозем	В/Ц	Предел прочности при сжатии, МПа, в возрасте			
			1 сутки	3 суток	7 суток	28 суток
1	50/50	0,30	32,0	61,9	65,2	67,0
2	50/50	0,30	30,4	59,9	63,9	65,0
3 ^{3,4}	56/44	0,26	51,2	54,0	54,0	54,0
4 ^{1,3,5}	56/44	0,35	25,0	27,0	27,5	64,0
5 ^{2,3,5}	56/44	0,32	21,6	29,3	30,6	64,0
6 ^{3,5,6}	56/44	0,32	46,0	64,0	64,0	64,0
7 ^{3,5}	65.5/34.5	0,29	18,7	19,0	20,3	21,0
8 ^{3,6}	60.8/39.2	0,32	20,8	48,6	50,0	50,0

1 – образец остывал в печи; 2 – расплав образца; 3 – с пересчетом шлама на коэффициент; 4 – твердение образцов во влажных условиях; 5 – твердение образцов на воздухе; 6 – твердение образцов в воздушно-влажных условиях

В таких условиях дефектность структуры практически отсутствует и гидравлическая активность снижается.

С помощью современных физико-химических методов анализа были исследованы продукты гидратации полученного глиноземистого цемента состава № 6.

На рентгенограмме (рис. 8) гидратированного цемента в возрасте 7 суток твердения четко идентифицируются пики, которые отвечают: $\text{Ca}_2\text{Al}_2\text{SiO}_7$ ($d \cdot 10^{-10} = 1,517; 1,756; 1,966; 2,402; 2,439; 2,848; 3,713$ м); CaAl_4O_7 ($d \cdot 10^{-10} = 1,882; 1,966; 2,024; 2,179; 2,402; 2,439; 2,534; 3,506; 4,453$ м); CaAl_2O_4 ($d \cdot 10^{-10} = 1,925; 1,966; 2,024; 2,195; 2,402; 2,534; 2,972; 3,713$ м); $\text{CaAl}_2\text{O}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ ($d \cdot 10^{-10} = 7,17$ м),

На рентгенограмме (рис. 9) гидратированного цемента в возрасте 28 суток четко идентифицируются пики, которые отвечают фазам: $\text{Ca}_2\text{Al}_2\text{SiO}_7$ ($d \cdot 10^{-10} = 1,751; 1,924; 2,402; 2,440; 2,846; 2,846; 3,717$ м); CaAl_4O_7 ($d \cdot 10^{-10} = 1,924; 2,196; 2,402; 2,440; 2,536; 2,60; 3,512; 4,449$ м); CaAl_2O_4 ($d \cdot 10^{-10} = 1,924; 2,024; 2,402; 2,536; 2,974; 3,717$ м); $\text{CaAl}_2\text{O}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ ($d \cdot 10^{-10} = 7,17$ м).

На рис. 10 представлена термограмма гидратации глиноземистого цемента в возрасте 7 суток.

С увеличением температуры прослеживается характерная ступенчатая дегидратация присутствующих гидроалюминатов кальция различного состава (150 – 280 °С).

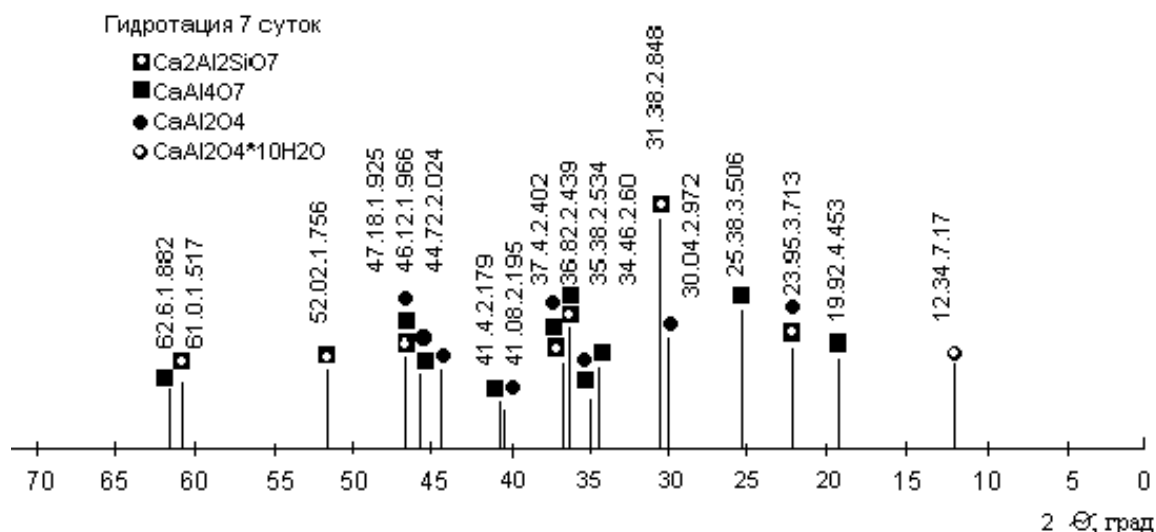


Рис. 8. Штрих-рентгенограмма гидратированного цемента в возрасте 7 суток

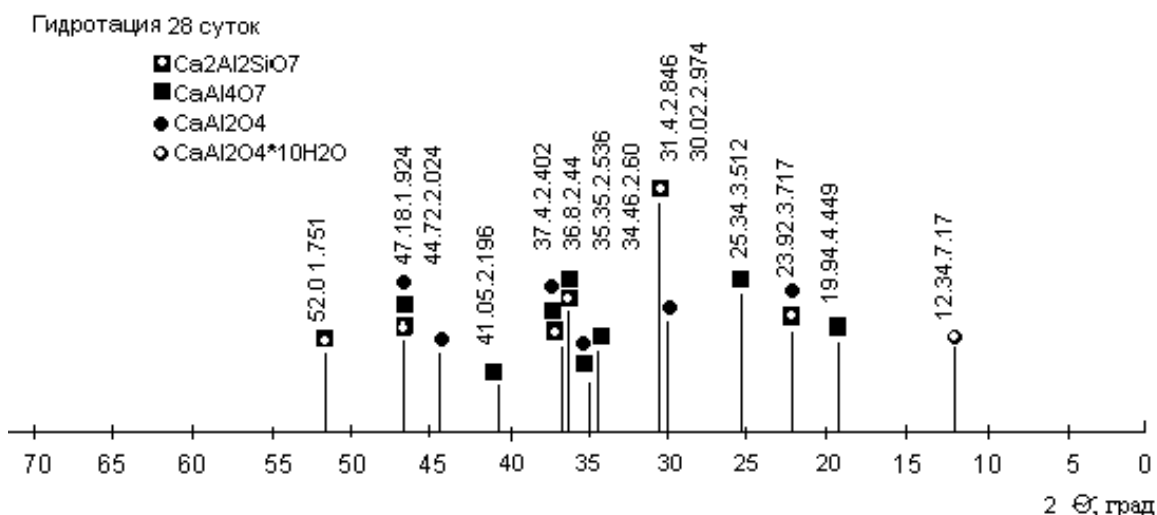


Рис. 9. Штрих-рентгенограмма гидратированного цемента в возрасте 28 суток

При температурах более 920 °С происходит дегидратация гидратов алюминия различного состава с образованием кристаллов Al_2O_3 , которые образуют армирующий каркас и увеличивают прочность цемента.

Выводы.

В результате проведенных исследований установлена возможность использования отходов водоочистки ЗАО «Северодонецкое объединение АЗОТ» для производства глиноземистого цемента.

Основными продуктами гидратации полученного глиноземистого цемента являются гидроалюминат кальция и непрогидратированные зерна исходных фаз, что позволяет сделать предположение о дальнейшем наборе прочности в поздние сроки твердения.

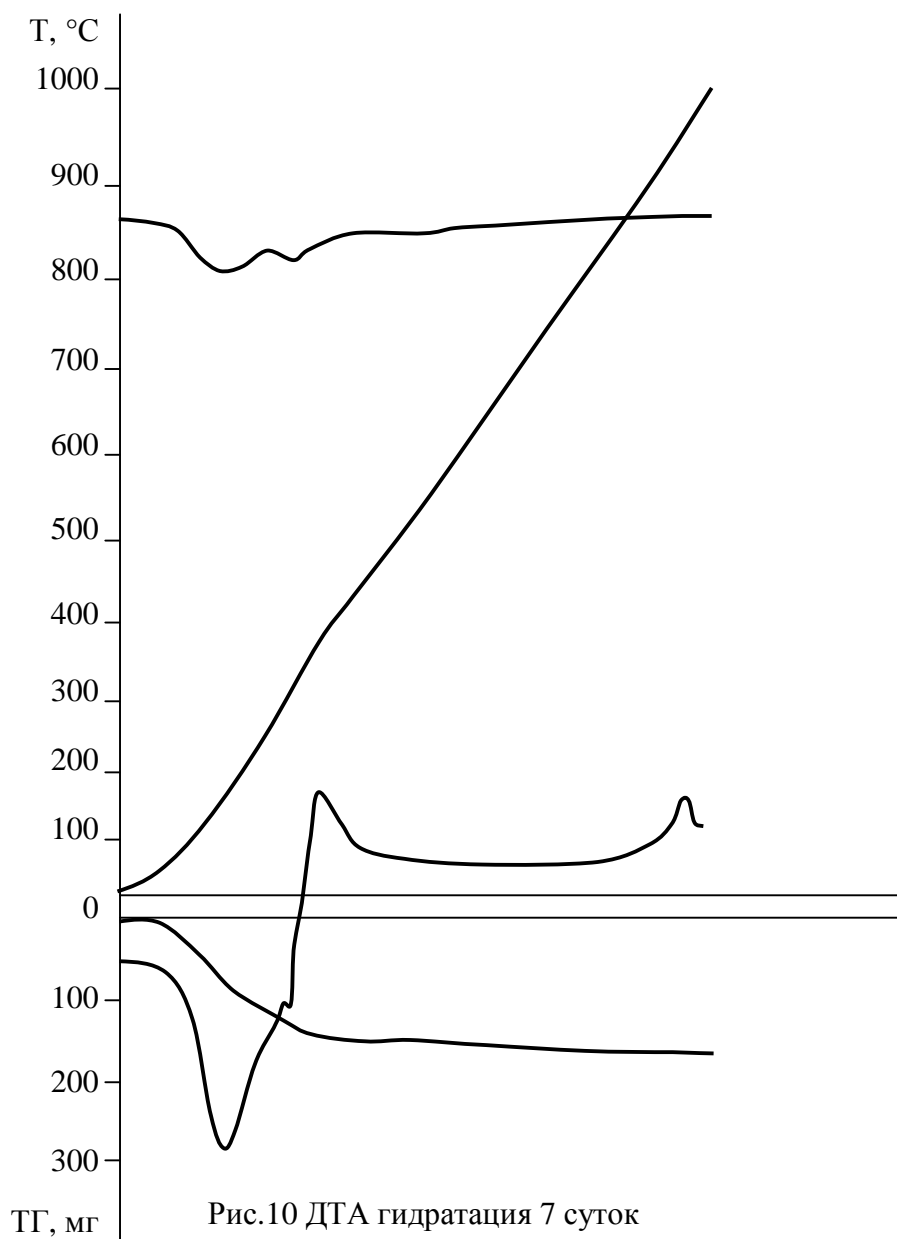


Рис.10 ДТА гидратация 7 суток

Список литературы: 1. Кузнецова Т.В. Глиноземистый цемент / Т.В. Кузнецова, Й. Талабер. – М.: Стройиздат, 1988. – 265 с. 2. Мельник М.Т. Огнеупорные цементы / М.Т. Мельник, Н.Г. Илюха, Н.Н. Шаповалова. – К.: Вища школа, 1984. – 121 с. 3. Бутт Ю.М. Химическая технология вяжущих материалов / Ю.М. Бутт, М.М. Сычев, В.В. Тимашев. – М.: Высшая школа, 1980. – 472 с. 4. Кожанова А.Н. Получение материалов специального назначения на основе отходов очистки сточных вод химических производств / [А.Н. Кожанова, Г.Н. Шабанова, Е.А. Семенченко, Я.Н. Питак] // Современные проблемы химической технологии неорганических веществ: Междунар. научн.-техн. конф., 22-25 мая 2001 г.: сборник научн. тр. – Одесса: Астропринт, 2001. – Т. 2. – С. 67 – 69. 5. Семенченко О.О. Фізико-хімічні дослідження клінкера цементу, отриманного з відходів водоочищення / [О.О. Семенченко, Г.М. Шабанова, З.І. Ткачова, С.З. Зеленцов] // Вестник Харьковского государственного политехнического университета. – Х.: ХГПУ, 2000. – Вып. 123. – С. 77 – 80. 6. Шабанова Г.Н. Получение вяжущих материалов на основе отходов очистки сточных вод / [Г.Н. Шабанова, Е.А. Гапонова, Н.К. Вернигора и др.] // Научные исследования, наносистемы и ресурсосберегающие технологии в стройиндустрии: Межд. научн.-практ. конф., 18-19 сент. 2007 г.: сб. докл. – Белгород: БГТУ, 2007. – С. 308-311.